

機関番号：32678

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008~2010

課題番号：20560025

研究課題名 (和文) 半導体絶縁膜界面での電荷移動と欠陥形成機構の解明

研究課題名 (英文) Elucidation of charge transfer at the interface between semiconductor and insulator and mechanism of defect formation

研究代表者

丸泉 琢也 (MARUIZUMI TAKUYA)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：00398893

研究成果の概要 (和文)：半導体基本素子である MOS(Metal Oxide Semiconductor)を構成するゲート絶縁膜、シリコン、そして両者の界面に存在する欠陥構造を対象に、第一原理計算を用いて、その特性を評価した。具体的な系として、Si/SiO₂界面の P_bセンター、Si 基板中のボロンクラスター (B₁₂)、そしてハフニウム絶縁膜中の酸素欠損、ハフニウム欠損の 3 種類の欠陥について詳細な検討を行い、その特性を明らかとした。

研究成果の概要 (英文)：Native defects existing in the three constituent regions of MOS (Metal Oxide Semiconductor) device, gate insulator, silicon substrate, and their interface, were examined with a first-principles method in order to elucidate their atomistic properties concerned with reliability issues of MOS devices. A P_b center defect in a Si/SiO₂ interface, B₁₂ cluster in a Si substrate, oxygen vacancy and hafnium vacancy in HfO₂ were practically investigated and their fundamental characteristics were revealed in detail.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：半導体工学、計算科学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：界面 材料シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

現在のユビキタス社会を支える情報機器、とりわけ CPU やメモリの高機能化、高集積化には目覚ましいものがある。これは、基本素子となる MOS(Metal Oxide Semiconductor)デバイスの微細化によるところが大である。一方、MOS デバイスの微細化に伴い、各種の問題が顕在化している。その多くは、MOS デバイスを構成するゲート電極、ゲート絶縁膜、シリコン基板の個々に関するものと、これら材料間に存在する界面に関す

るものである。ゲート電極に関しては、空乏化が抑えられる金属電極を利用する場合の MOS デバイスの閾値電圧制御、ゲート絶縁膜に関しては、高誘電率ゲート絶縁膜 (high-k) の材料選択とその信頼性の確保、そして、シリコン基板に関しては、MOS 微細化にともなうソース、ドレイン領域の浅接合化等があげられる。また、ゲート絶縁膜とシリコン基板との界面での電荷移動と界面欠陥に起因すると考えられるバイアス温度不安定性(Bias Temperature Instability)など

が主要な課題としてとらえられていた。

2. 研究の目的

本研究では、背景で述べた通り、現行 MOS デバイスで、近々の課題となっている、ゲート絶縁膜とシリコン基板との界面での電荷移動と界面欠陥の生成に関する研究に加えて、界面の上下に存在する high-k ゲート絶縁膜中の欠陥とその荷電状態の解明、そして、シリコン基板中の欠陥、とりわけ浅接合形成時に予想される不純物の凝集欠陥（クラスタリング）の 3 つの課題に焦点を絞り、MOS デバイス全体にわたり予想される欠陥構造の特性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、各種第一原理計算プログラムを用い、先に述べた種々の欠陥構造を解析し、その特性解明を進めることとした。

まず、ゲート絶縁膜 (SiO₂) とシリコン基板 (Si) との界面での電荷移動と界面欠陥の生成に主眼を置く研究では、Gaussian03 分子軌道プログラム [M. J. Frisch et al., Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004] を用い、SiO₂/Si 界面での P_b センター（界面の Si ダングリングボンドを終端している水素原子からなる Si-H 結合）の解離反応を詳細に調べた。分子モデルとして、当初は、P_b センターモデルとして (H₃Si)₃SiH、SiO₂ モデルとして O(Si(OH)₃)₂ を用いて解析を進めたが、研究の進展に伴い、Si 基板と SiO₂ 絶縁膜を一体でモデル化した Si₃₄O₃₅H₄₃ 大規模界面クラスタモデル (図 1) を用いて、ホールトラップした P_b センターでの水素解離反応 (1) を非制限分子軌道計算で追跡した。Si 基板 P_b センターと SiO₂ 酸化膜酸素との距離を R とし、酸化膜酸素と P_b センターから脱離した水素原子 H との

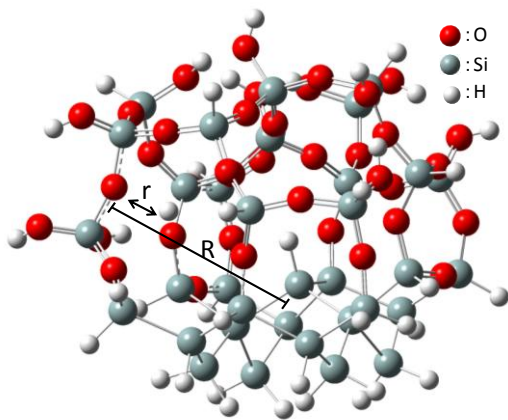
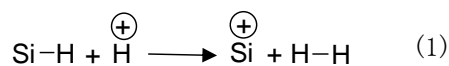


図 1 界面 P_b センターよりの水素原子脱離反応の解析に用いた Si₃₄O₃₅H₄₃ クラスタモデル。

距離 r をパラメータとして解析を進めた。次に、シリコン基板中の不純物のクラスタリングに関する研究では、プラズマドーピング並びに XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 解析でその存在が注目されていた B₁₂ クラスタについてその詳細を明らかにすることとした。B₁₂ クラスタについては、その対称性から、Icosahedral-B₁₂ と Cubo-octahedral B₁₂ クラスタが存在することが知られているので、本研究では、シリコン基板中での双方の多形の可能性について検討を加えた。具体的には、図 2 に示す、Si(100)-c(4x2) 表面構造をもつシリコン 9 層、または 20 層からなる周期的スラブモデルを用いて、B₁₂ クラスタの安定形状と存在位置、そしてアクセプタードープメントとしての作用を調べた。また、ドープメントクラスタが表面近傍にある場合の、表面 STM 像 (Scanning Tunneling Microscopy) も計算し、STM 法が、ドープメントクラスタの検出法として利用できないかどうかの検討も加えた。以上の解析には、TAPP (Tokyo Ab initio Program Package) バンド計算プログラム [M. Tsukada et al. University of Tokyo, Japan, 1983-2008] を用い、平面波基底、並びに内殻擬ポテンシャルで解析を進めた。図 2 には、Icosahedral-B₁₂ クラスタ (グレー表示) が、その中心を表面から第 4 層目に位置する場合の解析モデルを示している。

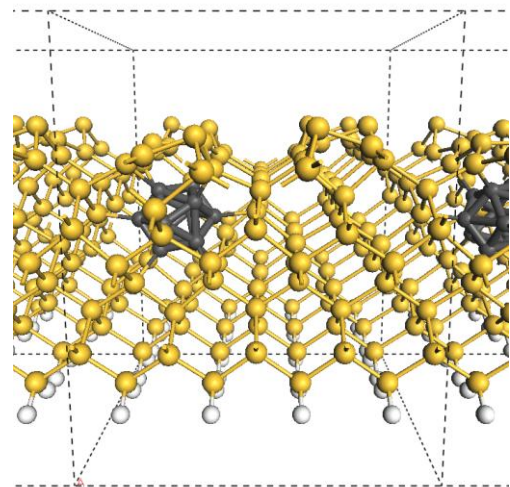


図 2 B₁₂ クラスタ解析に用いた、Si(100)-c(4x2) 再構成表面をもつ 9 層スラブモデル。

また、high-k ゲート絶縁膜中の欠陥とその荷電状態の解明の研究に関しては、最も有望視されているハフニウム酸化物 (ハフニア、HfO₂) を対象に、膜中の酸素欠損、並びにハフニウム欠損の形成に必要な生成エネルギーを各種荷電状態について計算した。生成エネルギーは (2) 式を用いて算出した。

$$\Delta E_F(\alpha, q) = E(\alpha, q) - \left(E_0^0 + \sum_i n_i \mu_i \right) + q(\varepsilon_F + E_{VBM}) \quad (2)$$

ここで $E_F(\alpha, q)$ は欠陥状態 α 、荷電状態 q の時の全エネルギー、 E_0^0 は無欠陥構造の全エネルギー、 n は無欠陥構造より増減した原子数、 μ は n に対応した原子の化学ポテンシャル、 ε_F はフェルミエネルギー、 E_{VBM} は価電子帯の最大値である。また、これらの欠陥構造に、Al、Mg、La などの金属原子が挿入される場合の生成エネルギーも同様に評価した。さらに、禁制帯中に生じる欠陥準位の特性を評価すると共に、元素添加に伴う、酸素欠損の増殖など、縁膜中の酸素欠損がデバイス信頼性に及ぼす影響を検討した。ハフニア HfO_2 は、低温域で安定な monoclinic 相、中温域で安定な tetragonal 相、そして高温域で安定な cubic 相をもつので、本研究では、monoclinic 相、cubic 相、そしてアモルファス構造の三種の構造について解析を進めた。図3に単位胞を三方向に2倍に拡大した96原子からなる monoclinic 相モデル構造を示す。解析には VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)を用いた。

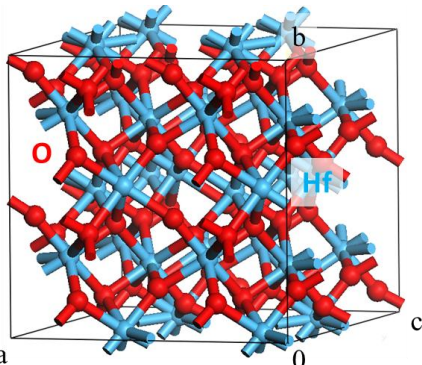


図3 Monoclinic HfO_2 モデル (96 原子)

4. 研究成果

(1) 先ず、ゲート絶縁膜 (SiO_2) とシリコン基板 (Si) との界面での電荷移動と界面欠陥の生成機構に関する研究の成果を纏める。図4は、MOS デバイスが、電気的なストレスが印加されたことにより、正に帯電(ホールトラップ)した界面に存在する P_b センタの水素原子が、界面から脱離し、酸化膜中の酸素原子と結合するまでのポテンシャルを、水素原子として移動する場合 (UHF)、あるいは、陽に帯電したプロトンとして移動する場合 (RHF) について解析した結果を示す。明らかに、プロトンとして移動する場合のエネルギーが高く、途中段階が水素原子、つまり電子スピンの対を作らず、スピン分極した状態で酸化膜中を移動する方が安定であることを示している。水素原子が、酸化膜中酸素から 3 \AA 離れた位置にある場合の、スピン密度分布図を図5に示すが、水素原子の位置にスピン密度が集中していることは明らかである。これ迄、BTI、特に負電圧をゲート電極に印加した場合に起こる NBTI に関しては、シリコン/絶縁膜界面に界面準位が生成し、絶縁膜中に同量の正固定電荷が発生し、MOS デバイス特性の劣化を招く現象として知られていたが、そのミクロな機構に関しては十分に理解されていなかった。しかし、本研究で明らかとなったように、界面準位と固定電荷の生成の機構に関しては、先ず、界面欠陥を終端している水素原子が、ストレス印加により界面より脱離し、酸化膜中を中性状態で酸素原子に向かい移動、最終的には、ホール(正電荷)が、界面より、酸化膜中に移動する機構であることが明確となった。これにより、従来言われていたプロトン移動の機構[Appl. Phys. Lett., 86, 142103 (2005)]は妥当な機構ではない事を明確に示すことができた点は、極めて大きい成果であると考えている。 SiO_2/Si 以外のゲート絶縁膜/シリコン基板界面での欠陥の多くは、 P_b センタ様の欠陥であり、今回の結論は、同様な劣化現象の機構を考える上で、第一歩となると考えられる。

た位置にある場合の、スピン密度分布図を図5に示すが、水素原子の位置にスピン密度が集中していることは明らかである。これ迄、BTI、特に負電圧をゲート電極に印加した場合に起こる NBTI に関しては、シリコン/絶縁膜界面に界面準位が生成し、絶縁膜中に同量の正固定電荷が発生し、MOS デバイス特性の劣化を招く現象として知られていたが、そのミクロな機構に関しては十分に理解されていなかった。しかし、本研究で明らかとなったように、界面準位と固定電荷の生成の機構に関しては、先ず、界面欠陥を終端している水素原子が、ストレス印加により界面より脱離し、酸化膜中を中性状態で酸素原子に向かい移動、最終的には、ホール(正電荷)が、界面より、酸化膜中に移動する機構であることが明確となった。これにより、従来言われていたプロトン移動の機構[Appl. Phys. Lett., 86, 142103 (2005)]は妥当な機構ではない事を明確に示すことができた点は、極めて大きい成果であると考えている。 SiO_2/Si 以外のゲート絶縁膜/シリコン基板界面での欠陥の多くは、 P_b センタ様の欠陥であり、今回の結論は、同様な劣化現象の機構を考える上で、第一歩となると考えられる。

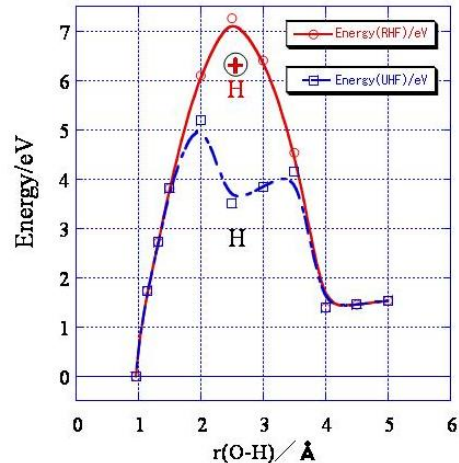


図4 水素脱離反応のエネルギー曲線

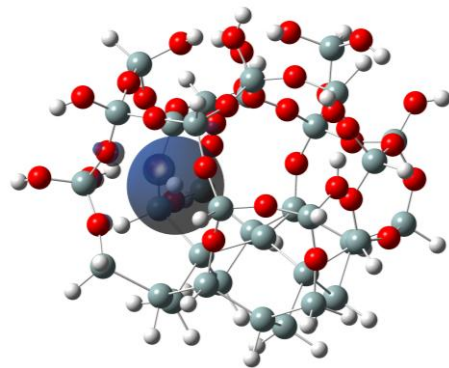


図5 UHF 計算で得られたスピン密度分布図 (酸素-水素間の距離は、 3 \AA)

(2) 次に、 B_{12} クラスターのシリコン基板中での安定構造と安定位置に関する解析結果についてまとめる。ボロンクラスタの中心が、Si 表面第2層目から、第5層目にあるときの、Icosahedral B_{12} 、Cubo-octahedral B_{12} のポテンシャルエネルギーを図6に示す。同図から明らかなように、Icosahedral B_{12} が、Si(100) 面近傍では、最安定構造である事が分かる。また、安定位置は、クラスタ中心が最表面より、4層目にある場合が、最も安定となる。また、多くの場合、 B_{12} クラスタは、cubo-octahedral 構造としてシリコン基板に導入した場合でも、構造最適化の段階で、形状を Icosahedral に変えることもわかり、cubo-octahedral は Si 基板中で安定に存在できないことも、今回の研究で初めて示すことができた。さて、第4層目が最安定位置となる理由であるが、シリコン 20 層モデルを用いた解析から、 B_{12} クラスタの導入に必要な V_5 欠陥（最近接のシリコン5原子が欠如した構造）のボイドサイズが、 B_{12} クラスタサイズに最も適合する事に起因する事が分かった。

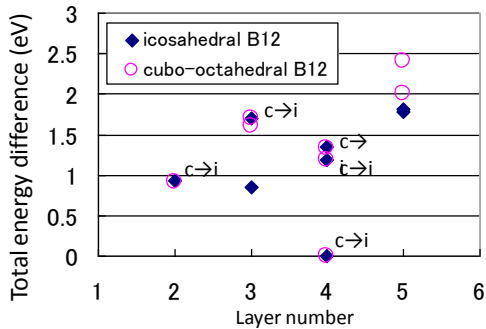


図6 B_{12} クラスタの Si 表面深さ方向の安定性。図中に示した (c→i) は、cubo-octahedral 構造が、icosahedral に変化した事を示す。

さらに、ボロンクラスタが第4層目に存在する時、表面シリコン原子の再構成構造は、その影響を受けて、非対称構造をもつバックリングダイマーが、対称ダイマーへと構造を変え、2個のシリコン原子の表面高さが一致する。この事は、表面の STM 像から、下部に位置するボロンクラスタの存在を検知できる可能性がある事を予想させる。事実、サンプルバイアス電圧を-1.0V から-0.4V の範囲で変えた時、ボロンクラスタ直上近傍の STM 像には特徴的な変化が表れた (図7)。図中の○印は、クラスタ直上を、→は近接の非対称ダイマー原子を示しているが、矢印で示した B_{12} クラスタ直上の対称ダイマーに近接する2個の非対称 STM 像が、サンプルバイアス電圧を上げてゆくにつれ、強度が徐々に減少している。この変化は、他の非対称ダイマーでは現れておらず、 B_{12} クラスタの存在によるものであると言え、ボロンクラスタのマッピングの可能性を示すことができた。

(3) 続いて、ハフニア HfO_2 ゲート絶縁膜の性能向上を目的として行われる、膜中欠陥（酸素欠損、ハフニウム欠損）への元素添加の影響を、図8、9に夫々示す。フェルミエネルギーの基準は、価電子帯頂上である。酸素欠損 V_o は、フェルミエネルギーの値にも依存するが、“+2,0,-2”の荷電状態が安定、フェルミエネルギーを計算バンドギャップ内に限定すれば、+2の荷電状態が酸素欠損の安定荷電状態であると判断できる。これは、Negative-U として知られており、これまでの計算と一致している。さて、酸素欠損 V_o への元素添加 (Al の場合には、 Al_o と記載、他元素も同様に表記) についてであるが、その生成エネルギーは La、Mg に比べ少なく、Al 添加の場合が全ての荷電状態においてより低い生成エネルギーを示している。また、中性荷電状態では、Al 添加の生成エネルギーが V_o 生成エネルギーに比べて低くなっている。以上の結果は、monoclinic 相 HfO_2 では、Al 原子が欠損に取り込まれ易い事を示している。

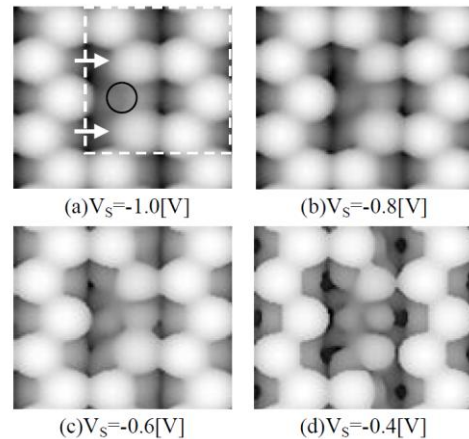


図7 B_{12} クラスタを第4層目にもつ Si(100) 再構成表面の占有 STM 像。

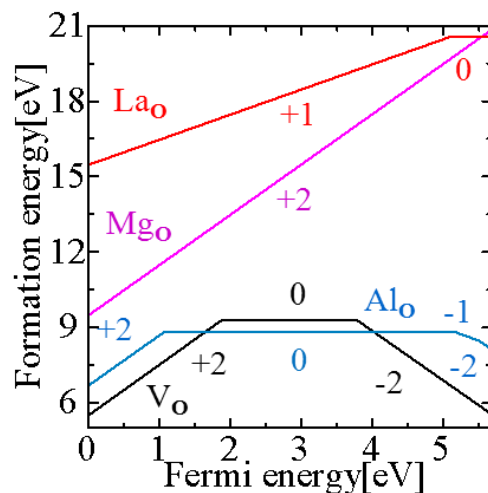


図8 Monoclinic HfO_2 構造での酸素欠損 V_o 生成エネルギーと酸素欠損への各種元素添加の生成エネルギー。

一方、Hf 欠損 V_{Hf} に関しては、フェルミエネルギーに関わらず、“-2”の荷電状態が安定である(図9)。さらに、Al、Mg、Laともフェルミエネルギーによらず、Hf 欠損 V_{Hf} の生成エネルギーに比べ低い値を示しており、monoclinic 相では単純な Hf 欠損ではなく、欠損位置への元素添加が生じ易いことが言える。また、Al、La についていえば、負の生成エネルギーをもつ領域が存在し、HfAlO もしくは HfLaO の形で、膜中に存在するであろうと予測できる。同様な結果が、cubic 相、アモルファス相においても得られたため、上記した酸素欠損、ハフニウム欠損への元素添加効果に関する結論には大筋変わりはない。

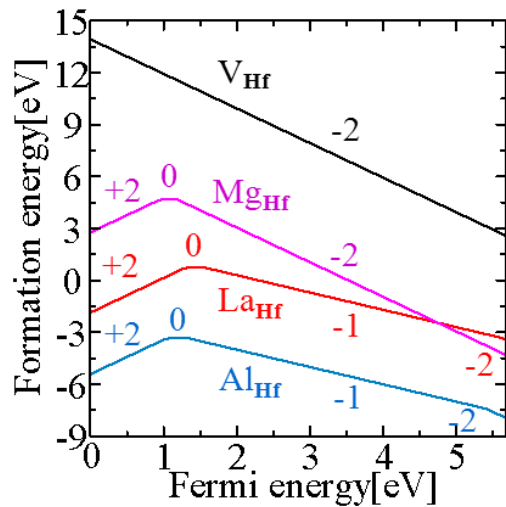


図9 Monoclinic HfO₂ 構造での Hf 欠損 V_{Hf} 生成エネルギーと Hf 欠損への各種元素添加の生成エネルギー。

最後に、ハフニア中での酸素欠損増殖への元素添加効果を調べた結果を述べる。これ迄に、Cubic 相では、ハフニウム欠損位置への La 元素の添加 (La_{Hf}) により、HfO₂ 中の酸素欠損 V_o の生成が抑制される事が、Umezawa らにより示されている[Appl. Phys. Lett. 91 132904 (2007)]。そこで、本研究では、Cubic 相、Monoclinic 相の双方について、Al、Mg、La 各元素の添加が酸素欠損生成に与える影響を解析した。解析に用いたモデルは、Umezawa らに同じく、隣接した 2 個の Hf 欠損を金属で置換したあと、その近傍にある酸素原子を引き抜くのに要するエネルギーで評価した。中性酸素欠損生成エネルギーと併せて、結果を表 1 に示す。Cubic 相での La 添加後の酸素欠損生成エネルギーは、6.98eV と、添加前の 6.34eV に比べ 0.64eV 高くなった。この値は、Umezawa らが求めた値 [添加後 (6.29eV) は、添加前 (5.58eV) に比べ 0.71eV 高くなった] と同様であった。Al の添加では、0.17eV 生成エネルギーが増加し、La と同様に、酸素欠損生成が抑えられる事が分かった。一

方、Mg では、生成エネルギーが 0.41eV と極めて低い値となり、逆効果をもたらすことが分かった。次に、Monoclinic 相では、La は同様な効果が認められるが、Al、Mg に関しては酸素欠損生成が助長される効果がある事が分かった。これらの結果から、Al、Mg、La の元素添加を考えた場合、La が信頼性向上に関しては有利であるといえる。

表 1 元素添加後の酸素欠損 V_o 形成に必要なエネルギー(eV)

	Cubic	Monoclinic
V_o^0	6.34	9.27
$La_{Hf}V_o^0$	6.98	9.37
$Al_{Hf}V_o^0$	6.51	7.94
$Mg_{Hf}V_o^0$	0.41	4.01

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Maruizumi and S. Ito, “Stable position of B₁₂ Cluster Near Si(001) Surface and Its STM images”, ECS Trans. **33**, pp. 263-274(2010). (査読有)
- ② J. Xia, Y. Takeda, N. Usami, T. Maruizumi, and Y. Shiraki, ”Room-temperature electroluminescence from Si microdisks with Ge quantum dots”, Optics Express, **18**, pp13945-13950(2010). (査読有)
- ③ M.Sato, T. Ohashi, K. Aikawa, T. Maruizumi, and I. Kitgawa, “Simulation of dislocation accumulation in ULSI cells of reduced gate length”, Materials Science Forum, **645-656**, pp1682-1685 (2010). (査読有)
- ④ 佐藤満弘、大橋鉄也、丸泉琢也、北川功、“不純物がドーピングされた ULSI セルに生じる転位の結晶塑性解析”、日本機械学会論文集 (A 編)、**75**, pp1056-1062(2009). (査読有)
- ⑤ S. Ito, T. Maruizumi, and Y. Suwa, “Stable position of B₁₂ cluster near Si(001)Surfaces and its STM images”, 13th International Workshop on Computational Electronics, pp305-308(2009). (査読有)
- ⑥ T. Maruizumi, “Material Science for Nano-scale Electronic Devices”, Activity Report 2008, Supercomputer Center, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, pp105-105(2008).
- ⑦ K.Tsutui,(8 名略), T. Maruizumi , H.

Nohira, T. Hattori, and H. Iwai, "Activated boron and its concentration profiles in heavily doped Si studied by soft x-ray photoelectron spectroscopy and Hall measurements", J. Appl. Phys. **104**, 093709(5pages) (2008). (査読有)

⑧ 丸泉琢也、牛尾二郎、"MOSFETの負バイアス温度不安定性の微視的メカニズム"、応用物理、**77**、pp676-680 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

① T. Maruizumi, K. Sawano, J. Ushio, S. Abe, and F. Iijima, Surface segregation behavior of Sb, B, and As dopant atoms on Ge(111) surface, E-MRS 2011 Spring & Bilateral Meeting, 2011 年 5 月 10 日、ニース (フランス)。

② 丸泉琢也、夏金松、白木靖寛、Si 微小共振器中 Ge 量子ドットによる発光素子の開発、電子通信情報学会 2011 年総合大会、2011 年 3 月 14 日、東京。

③ 飯島郁弥、安倍章太郎、澤野憲太郎、丸泉琢也、第一原理計算によるドーパント表面偏析挙動の検討、2011 年春季第 58 回応用物理関係連合講演会、2011 年 3 月 24 日、神奈川。

④ T. Maruizumi and S. Ito, Stable position of B₁₂ Cluster Near Si(001) Surface and Its STM images、218th Electrochemical Society Meeting, 2010 年 10 月 12 日、ラスベガス。

⑤ 伊藤俊祐、丸泉琢也、諏訪雄二、Si 表面近傍におけるボロンクラスターの安定位置とその STM 像(4)、第 71 回応用物理学術講演会、2010 年 9 月 14 日、長崎。

⑥ 中山利紀、丸泉琢也、HfO₂ 中への元素添加の第一原理計算、第 71 回応用物理学術講演会、2010 年 9 月 14 日、長崎。

⑦ K. Ban-i, T. Maruizumi、First-principles Examination of As 3d_{5/2} X-ray Photoelectron Spectrum for Heavily Doped Arsenic Shallow Junctions、18th International Conference on Ion Implantation Technology、2010 年 6 月 7 日、京都。

⑧ S. Ito, T. Maruizumi、Stable position of a boron cluster near Si surface、18th International Conference on Ion Implantation Technology、2010 年 6 月 8 日、京都。

⑨ 伊藤俊祐、丸泉琢也、諏訪雄二、Si 表面近傍におけるボロンクラスターの安定位置(3)、2010 年春季第 57 回応用物理学術関係連合講演会、2010 年 3 月 18 日、神奈川。

⑩ 伊藤俊祐、丸泉琢也、諏訪雄二、Si 表面近傍におけるボロンクラスターの安定位置とその STM 像(2)、第 70 回応用物理学術講演会、2009 年 9 月 9 日、富山。

⑪ 伴井香苗、野平博司、丸泉琢也、第一原理計算による Si 中の As ドーパントの XPS 解析、第 70 回応用物理学術講演会、

2009 年 9 月 9 日、富山。

⑫ S. Ito, T. Maruizumi, and Y. Suwa, Stable position of B₁₂ cluster near Si(001) surfaces and its STM images、13th International Workshop on Computational Electronics、2009 年 5 月 28 日、北京。

⑬ 伊藤俊祐、丸泉琢也、諏訪雄二、Si 表面近傍におけるボロンクラスターの安定位置とその STM 像、第 56 回応用物理学術関係連合講演会、2009 年 4 月 1 日、茨城。

⑭ 佐藤満弘、大橋鉄也、丸泉琢也、"ULSI セル内に蓄積する転位のデバイス寸法依存性に関する数値的評価"、日本機械学会第 21 回計算力学講演会、2008 年 11 月 1 日、沖縄

⑮ 丸泉琢也、牛尾二郎、Si/SiO₂ 界面における水素原子と正固定電荷の移動(3)、第 69 回応用物理学術講演会、2008 年 9 月 2 日、名古屋。

[図書] (計 1 件)

① 丸泉琢也、夏金松、NTS、量子ドット - エレクトロニクス最前線 - 分担執筆 (Ge 量子ドットを用いた高効率室温発光素子の開発)、pp275-284。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸泉 琢也 (MARUIZUMI TAKUYA)
東京都市大学・工学部・教授
研究者番号：00398893